

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 2 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 0 5 4 7 0 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

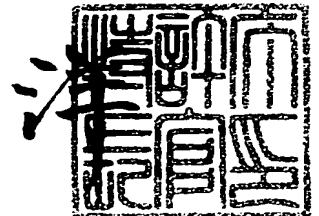
J P 2 0 0 5 - 0 5 4 7 0 3

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

2 0 0 5 年 8 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【官 製 印】	付 訂 願
【整理番号】	05P00155
【提出日】	平成17年 2月28日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01G 4/12
【発明者】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
【氏名】	八田 文吾
【発明者】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
【氏名】	深谷 重一
【特許出願人】	
【識別番号】	000002174
【氏名又は名称】	積水化学工業株式会社
【代表者】	大久保 尚武
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005083
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【請求項 1】

シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子と、液状可塑剤とを含有する合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液であって、

前記無機微粒子は、分散径が500nm以下、かつ、JIS A 1204に準拠して測定したD₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標D₂₅/D₇₅が2.0以下で分散しており、

前記無機微粒子と前記液状可塑剤との屈折率の差が0～0.1であり、

JIS Z 8722及びJIS R 3106に準拠して測定した可視光透過率が80%以上、かつ、JIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が1.0以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 2】

無機微粒子は、真比重が1.8～2.2、屈折率が1.40～1.45、一次粒子径が500nm以下であることを特徴とする請求項1記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 3】

無機微粒子は、有機物により疎水化処理されていることを特徴とする請求項1又は2記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 4】

有機物は、アルコール類であることを特徴とする請求項3記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 5】

アルコール類は、メタノール及び／又はブタノールであることを特徴とする請求項4記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 6】

液状可塑剤は、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 7】

更に分散剤を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【請求項 8】

請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液の製造方法であって、アルコールに分散した無機微粒子と液状可塑剤とを混合する工程を有することを特徴とする合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液の製造方法。

【請求項 9】

請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液を用いることを特徴とする合わせガラス用中間膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項9記載の合わせガラス用中間膜の製造方法を用いてなることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 11】

シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子、ポリビニルアセタール樹脂、並びに、液状可塑剤を含有する合わせガラス用中間膜であって、

前記無機微粒子は、分散径が500nm以下であり、

厚さ0.3～0.8mmで23℃の水に24時間浸漬したときのJIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が50%以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 12】

ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、液状可塑剤20～60重量部、無機微

性ポリビニルアセタール樹脂は、平均重合度が800～3000、アセタール化度が60～75モル%、水酸基量が15～35モル%、アセタール基の炭素数が3～10、アセチル基が結合しているエチレン基の主鎖の全エチレン基量に対するモル分率の平均値が8～30モル%、アセチル基量が0.1～20モル%であることを特徴とする請求項11又は12記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項13】

ポリビニルアセタール樹脂は、平均重合度が800～3000、アセタール化度が60～75モル%、水酸基量が15～35モル%、アセタール基の炭素数が3～10、アセチル基が結合しているエチレン基の主鎖の全エチレン基量に対するモル分率の平均値が8～30モル%、アセチル基量が0.1～20モル%であることを特徴とする請求項11又は12記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項14】

請求項11、12又は13記載の合わせガラス用中間膜を用いてなることを特徴とする合わせガラス。

【請求項15】

合わせガラス用中間膜の含水率が1～2%の状態で測定したバンメル値が3～7であることを特徴とする請求項14記載の合わせガラス。

【発明の名称】 合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸湿によるヘイズ値の上昇等がなく、耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜を容易に製造することができる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損してもガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車等の車両、航空機、建築物等の窓ガラス等として広く使用されている。合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、例えば、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させたもの等が挙げられる。

【0003】

このような合わせガラスに用いられる合わせガラス用中間膜は、その製造時に塩酸等の酸溶液が添加され、更に、この酸溶液を中和する目的で水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液等のアルカリ溶液も添加されていた。そのため、合わせガラス用中間膜には、アルカリ溶液に起因したナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオン（以下、単にアルカリ金属イオンともいう）が残存していた。更に、合わせガラス用中間膜とガラス板との間の接着力を制御するために合わせガラス用中間膜に添加される接着力調整剤は、アルカリ金属イオンを含有するものであったため、従来の合わせガラス用中間膜中には、多量のアルカリ金属イオンが存在していた。

しかしながら、このような多量のアルカリ金属イオンを含有する合わせガラス用中間膜は、吸湿性が高いものであったため、合わせガラス用中間膜中に吸収された水分子とアルカリ金属イオンとが凝集することにより、ヘイズ値が上昇し、白化現象を起こすという問題があった。

【0004】

このような合わせガラス用中間膜の吸湿を防ぐ方法として、例えば、特許文献1には、合わせガラス用中間膜中に含まれるアルカリ金属イオンの濃度を一定以下に調整した合わせガラス用中間膜が開示されている。これは、吸湿の原因となるアルカリ金属イオンの含有量を低減することにより吸湿を防止するというものである。

しかしながら、アルカリ金属イオンは、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を調整する役割も担っており、これらのアルカリ金属イオンの含有量が極端に低減すると、合わせガラス用中間膜とガラス板との間の接着力の異常亢進が起こりやすくなり、合わせガラスの耐貫通性が低下してしまうという問題があった。耐湿性と耐貫通性とを両立可能なアルカリ金属イオンの含有量の幅は極めて狭く、工業的な合わせガラス用中間膜の製造方法において調整を行うことは極めて困難であった。

そこで、より簡便でかつ低コストな耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜が求められていた。

【特許文献1】 特許第2999177号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、吸湿によるヘイズ値の上昇等がなく、耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜を容易に製造することができる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

BEST AVAILABLE COPY

本発明は、シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子と、液状可塑剤とを含有する合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液であって、前記無機微粒子は、分散径が500nm以下、かつ、JIS A 1204に準拠して測定したD₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標D₂₅/D₇₅が2.0以下で分散しており、前記無機微粒子と前記液状可塑剤との屈折率の差が0~0.1であり、JIS Z 8722及びJIS R 3106に準拠して測定した可視光透過率が80%以上、かつ、JIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が1.0以下である合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

従来、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンに比べて、シリカ粒子等の特定の無機微粒子は水の吸着性が高いということが知られている。

そこで本発明者らは、これまでに、合わせガラス用中間膜中のナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンの残存量を低減させる代わりに、合わせガラス用中間膜中にシリカ粒子等を含有させることにより、合わせガラス用中間膜の白化やヘイズ値の上昇を防止できるのではないかと考え、検討してきた。しかし、合わせガラス用中間膜に用いるマトリックス樹脂中にシリカ粒子等をヘイズ値等の光学的性能を損なわないように微分散させることは極めて困難であった。また、粒径の大きいシリカ粒子等を含有させると、水分子が凝集したシリカ粒子等が光散乱を起こし、かえって吸湿によりヘイズ値が上昇してしまうという問題があった。

そこで、本発明者らは更に鋭意検討の結果、一定の粒子径のシリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子（以下、単に無機微粒子ともいう）を液状可塑剤中に分散させてなる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液（以下、可塑剤透明溶液ともいう）を製造し、この可塑剤透明溶液をマトリックス樹脂と混練して合わせガラス用中間膜を製造することにより、上記無機微粒子を合わせガラス用中間膜中に一定範囲の分散径になるように微分散させることが可能となることを見出した。本発明者らは、このような無機微粒子が一定の粒子径の範囲で微分散した合わせガラス用中間膜は、吸湿による白化現象を起こしにくいということを見出し、本発明を完成させるに至った。

これは、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンに比べて、水との親和性が高い上記無機微粒子を合わせガラス用中間膜に含有させることにより、合わせガラス用中間膜中の水分子は、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンではなく上記無機微粒子に選択的に凝集すること、上記無機微粒子に水が凝集したとしても上記無機微粒子がナノオーダーの粒子径で分散している場合には、白化現象の原因となる程は凝集径が成長しないことによると考えられる。

【0008】

本発明の可塑剤透明溶液は、シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子と、液状可塑剤とを含有する。

【0009】

上記液状可塑剤としては特に限定されず、合わせガラス用中間膜用の可塑剤として一般に用いられている液状可塑剤を用いることができ、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機系可塑剤；有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸性可塑剤等が挙げられる。これらの可塑剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0010】

上記一塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール又はトリプロピレングリコール等のグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カブロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノリル酸）又はデシル酸等の一塩基性有機酸との反応

によって得られるポリグリコールポエヘリルが得られる。なかでも、トリエチレンポリグリコールジカブロン酸エステル、トリエチレングリコールジ-2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコールジ-n-オクチル酸エステル、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキシル酸エステル等のトリエチレングリコールの一塩基性有機酸エステルが好適に用いられる。具体的には、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートであることが好ましい。

【0011】

上記多塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、アジピン酸、セバシン酸又はアゼライン酸等の多塩基性有機酸と、炭素数4~8の直鎖状又は分岐状アルコールとのエステル等が挙げられる。なかでも、ジブチルセバシン酸エステル、ジオクチルアゼライン酸エステル、ジブチルカルピトールアジピン酸エステル等が好適に用いられる。

上記有機リン酸系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

【0012】

上記無機微粒子は、分散径の上限が500nmである。分散径が500nmを超えると、得られる合わせガラス用中間膜は、無機微粒子が水分子と凝集した際に凝集体が大きくなり過ぎるため、吸湿による白化が発生しやすくなる。

なお、本明細書において、無機微粒子の分散径とは、溶液中で分散している無機微粒子の長径を意味し、無機微粒子が一次粒子の状態で分散している場合には一次粒子の長径を、無機微粒子が凝集した二次粒子の状態で分散している場合には二次粒子の長径を意味する。

【0013】

上記無機微粒子は、本発明の可塑剤透明溶液中にD₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標D₂₅/D₇₅が2.0以下で分散している。

D₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標とは、JIS A 1204に準拠する値である。

D₂₅/D₇₅が2.0を超えると、吸湿による白化が発生しやすくなる。

【0014】

原料となる無機微粒子は、分散径の上限が500nmであることから、一次粒子径の好ましい上限は500nmであり、より好ましい上限は300nmである。

【0015】

上記無機微粒子の真比重としては特に限定されないが、好ましい下限は1.8、好ましい上限は2.2である。1.8未満であると、上記無機微粒子が本発明の可塑剤透明溶液中に浮かんでしまうことがあり、2.2を超えると上記無機微粒子が本発明の可塑剤透明溶液中で沈殿してしまうことがある。より好ましい下限は1.9、より好ましい上限は2.0である。

【0016】

上記無機微粒子と上記液状可塑剤とは、屈折率の差の上限が0.1である。0.1を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の光学的性能に悪影響を及ぼしてしまう。

【0017】

上記無機微粒子の屈折率としては特に限定されないが、好ましい下限は1.40、好ましい上限は1.45である。1.45を超えると、光散乱を生じやすくなり、合わせガラス用中間膜のヘイズが悪化することがある。

【0018】

上記無機微粒子は、本発明の可塑剤透明溶液中での分散性を向上させるために、表面が有機物により疎水化処理されていることが好ましい。

上記有機物としては特に限定されないが、アルコール類であることが好ましい。

上記アルコール類としては特に限定されないが、メタノール及び／又はブタノールである

ことが好ましい。

【0019】

上記無機微粒子の含有量としては特に限定されないが、上記液状可塑剤100重量部に対して好ましい下限は0.01重量部、好ましい上限は50重量部である。0.01重量部未満であると、水分子と凝集可能な無機微粒子の数が少なく、十分に吸湿による白化を抑制できないことがあり、50重量部を超えると、本発明の可塑剤透明溶液を用いてなる合わせガラス用中間膜のヘイズ値が悪化してしまうことがある。より好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は30重量部である。

【0020】

本発明の可塑剤透明溶液は、上記無機微粒子の分散を向上させる目的で、分散剤を含有することが好ましい。

上記分散剤としては特に限定されず、例えば、ポリグリセリンエステル分散剤（例えば、坂本薬品工業社製のSYグリスターCR-ED等）、EDTA類、及び、アセチルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ジビバロイルメタン等の β -ジケトン類等が挙げられる。

【0021】

上記分散剤の含有量としては特に限定されないが、上記液状可塑剤100重量部に対して好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限は30重量部である。

【0022】

また、本発明の可塑剤透明溶液は、本発明の効果を損なわない程度に、上記液状可塑剤以外の有機溶剤、耐候剤、酸化防止剤、UV吸収剤、帯電防止剤、光安定剤等を必要に応じて添加してもよい。また上記無機微粒子以外に、顔料粒子、UV遮蔽性粒子、赤外線遮蔽性粒子、遮音性粒子、熱伝導性粒子、遅燃性粒子、難燃性粒子、耐火性粒子、導電粒子等を分散させてもよいが、この場合はこれらの粒子を微分散させるために、分散剤やミルの使用が必要となる。

【0023】

上記UV遮蔽性粒子としては特に限定されず、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、又は、これらの粒子表面を被覆することにより光触媒活性を低減させたもの等が挙げられる。

【0024】

上記赤外線遮蔽性粒子としては特に限定されず、例えば、錫ドーブ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドーブ酸化錫（ATO）、第13族元素（B、Al、Ga、In、Tl）をドーブした酸化亜鉛、第14族元素（C、Si、Ge、Sn、Pb）をドーブした酸化亜鉛、第13族元素と第14族元素の両方をドーブした酸化亜鉛、無水アンチモン酸亜鉛、六ホウ化ランタン等のホウ化物、炭化チタンや炭化ジルコニウム等の炭化物、窒化チタンや窒化ジルコニウム等の窒化物、TiC-TiN等の炭化物と窒化物の複合体、ケイ化チタン等のケイ素化物、硫化銅、酸化イッテルビウム、リン酸イッテルビウム、硫酸イッテルビウム、酢酸イッテルビウム等の近赤外領域に吸収波長を有するイッテルビウム化合物、酸化マンガン-酸化クロム-酸化鉄等の赤外反射性複合酸化物等が挙げられる。

【0025】

本発明の可塑剤透明溶液は、JIS Z 8722（2000）及びJIS R 3106（1998）に準拠して測定した可視光透過率の下限が80%である。可視光透過率が80%未満であると、十分な透明性を有する合わせガラス用中間膜を製造できないことがある。

【0026】

本発明の可塑剤透明溶液は、JIS K 6714（1995）に準拠して測定したヘイズ値の上限が1.0である。ヘイズ値が1.0を超えると、十分な透明性を有する合わせガラス用中間膜を製造できないことがある。

【0027】

本発明の可塑剤透明溶液の製造方法としては特に限定されないが、例えば、アルコールに分散した上記無機微粒子と上記液状可塑剤とを攪拌機等で混合することにより容易に製造

ることが出来る。

アルコールに分散した無機微粒子と液状可塑剤とを混合する工程を有する可塑剤透明溶液の製造方法もまた、本発明の1つである。

【0028】

上記可塑剤透明溶液とポリビニルアセタール樹脂とを用いることにより、上記無機微粒子が一定の範囲で微分散した合わせガラス用中間膜を製造することができる。

上記合わせガラス用中間膜の製造方法としては特に限定されず、例えば、上記可塑剤透明溶液と、必要に応じて配合する添加剤とを、ポリビニルアセタール樹脂に添加して混練し、成形する方法が挙げられる。

上記混練の方法としては特に限定されず、例えば、押出機、ブラストグラフ、ニーダー、パンバリーミキサー、カレンダーロール等を用いる方法が挙げられる。なかでも、連続的な生産に適することから、押出機を用いる方法が好適である。

また、上記成形する方法としては特に限定されず、例えば、押し出し法、カレンダー法、プレス法等が挙げられる。なかでも、ヘイズ値を更に低減できることから、2軸同方向による押し出し法が好適である。

本発明の合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液を用いる合わせガラス用中間膜の製造方法もまた、本発明の1つである。

また、上記合わせガラス用中間膜の製造方法を用いてなる合わせガラス用中間膜もまた、本発明の1つである。

【0029】

シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子、ポリビニルアセタール樹脂、並びに、液状可塑剤を含有する合わせガラス用中間膜であって、前記無機微粒子は、分散径が500nm以下であり、厚さ0.3~0.8mmで23℃の水に24時間浸漬したときのJIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が50%以下である合わせガラス用中間膜もまた、本発明の1つである。

【0030】

本発明の合わせガラス用中間膜は、少なくとも、シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子、及び、酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子、ポリビニルアセタール樹脂及び液状可塑剤を含有する。

【0031】

上記無機微粒子としては特に限定されず、本発明の可塑剤透明溶液に用いられる無機微粒子と同様のものを用いることができる。

【0032】

上記無機微粒子の分散径の上限は500nmである。分散径が500nmを超えると、得られる合わせガラス用中間膜は、無機微粒子が水分子と凝集した際に凝集体が大きくなり過ぎるため、吸湿による白化が発生しやすくなる。好ましい上限は300nmである。

【0033】

上記無機微粒子の含有量としては特に限定されないが、上記液状可塑剤100重量部に対して好ましい下限は0.001重量部、好ましい上限は3重量部である。0.001重量部未満であると、水分子と凝集可能な無機微粒子の数が少なく、十分に吸湿による白化を抑制できないことがあり、3重量部を超えると、合わせガラス用中間膜のヘイズ値が悪化してしまうことがある。

【0034】

上記ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば特に限定されるものではないが、ポリビニルブチラールが好適である。また、必要に応じて2種以上のポリビニルアセタール樹脂を併用してもよい。

【0035】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール

にすることができる。

【0036】

上記ポリビニルアルコールは、通常、ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより得られ、鹸化度80～99、8モル%のポリビニルアルコールが一般的に用いられる。

また、上記ポリビニルアルコールの重合度の好ましい下限は800、好ましい上限は3000である。800未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがあり、3000を超えると、樹脂膜の成形性が悪くなり、しかも樹脂膜の剛性が大きくなり過ぎ、加工性が悪くなることがある。

【0037】

上記アルデヒドとしては特に限定されないが、一般には、炭素数が1～10のアルデヒドが好適に用いられる。上記炭素数が1～10のアルデヒドとしては、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレールアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-バレールアルデヒドが好ましく、炭素数が4のブチルアルデヒドがより好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0038】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度としては特に限定されないが、好ましい下限は60%、好ましい上限は75%である。アセタール化度が60%未満であると、上記液状可塑剤との相溶性が低くなりすぎることがあり、75%を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下することがある。

【0039】

上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量としては特に限定されないが、好ましい下限は15モル%、好ましい上限は35モル%である。15モル%未満であると、上記液状可塑剤との相溶性が低くなりすぎることがあり、35モル%を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下することがある。

【0040】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基の炭素数としては特に限定されないが、好ましい下限は3、好ましい上限は10である。炭素数が3未満であると、ポリビニルアセタール樹脂と上記無機微粒子との相溶性が悪化することがあり、10を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下することがある。

【0041】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基が結合しているエチレン基の主鎖の全エチレン基量に対するモル分率の平均値としては特に限定されないが、好ましい下限は8モル%、好ましい上限は30モル%である。8モル%未満であると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下することがあり、30モル%を超えると、重ねあわされた合わせガラス用中間膜同士がブロッキングしやすくなる。

【0042】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.1モル%、好ましい上限は20モル%である。0.1モル%未満であると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低下することがあり、20モル%を超えると、重ねあわされた合わせガラス用中間膜同士がブロッキングしやすくなる。

【0043】

上記液状可塑剤としては特に限定されず、本発明の可塑剤透明溶液に用いられる液状可塑剤と同様のものを用いることができる。

上記液状可塑剤の含有量としては特に限定されないが、上記ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して好ましい下限は20重量部、好ましい上限は60重量部である。20重量部未満であると、耐貫通性が低下することがあり、60重量部を超えると液状可塑剤のブリードアウトが生じて透明性や接着性が低下し、得られる合わせガラス用中間膜の光

子正みかへさゝなることである。

【0044】

本発明の合わせガラス用中間膜は、マロン酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ヒンダードアミン系化合物等の紫外線吸収剤；有機酸又は無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、変成シリコンオイル等の接着力調整剤；酸化防止剤、光安定剤、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、耐湿剤、熱線反射剤、熱線吸収剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

【0045】

上記熱線反射剤及び熱線吸収剤としては特に限定されず、例えば、無機物質としては錫ドーブ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドーブ酸化錫（ATO）、第13族元素（B、Al、Ga、In、Tl）をドーブした酸化亜鉛、第14族元素（C、Si、Ge、Sn、Pb）をドーブした酸化亜鉛、第13族元素と第14族元素の両方をドーブした酸化亜鉛、無水アンチモン酸亜鉛、六ホウ化ランタン等のホウ化物、炭化チタンや炭化ジルコニウム等の炭化物、窒化チタンや窒化ジルコニウム等の窒化物、TiC-TiNのような炭化物と窒化物の複合体、ケイ化チタンのようなケイ素化合物、硫化銅、酸化イッテルビウム、リン酸イッテルビウム、硫酸イッテルビウム、酢酸イッテルビウム等の近赤外領域に吸収波長を有するイッテルビウム化合物、マンガーンクロム鉄等の赤外反射性複合酸化物等が挙げられる。これらは合わせガラス用中間膜の透明性を高めるために100nm以下の微粒子の状態であって合わせガラス用中間膜に分散していることが望ましい。

【0046】

また、上記熱線反射剤及び熱線吸収剤のなかで有機物質としては、例えば、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、イモニウム化合物、ジイモニウム化合物、ポリメチン化合物、ジフェニルメタン化合物、トリフェニルメタン化合物、キノン化合物、アゾ化合物、ペンタジエン化合物、アゾメチン化合物、スクアリリウム化合物、有機金属錯体、シアニン化合物等が挙げられる。

【0047】

本発明の合わせガラス用中間膜は、厚さ0.3～0.8mmで23℃の水に24時間浸漬したときのJIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が50%以下である。ヘイズ値が50%を超えると、長期間に対する保存安定性が低く、自動車用合わせガラス等の用途に用いることが困難である。

【0048】

本発明の合わせガラス用中間膜を製造する方法としては特に限定されず、例えば、本発明の可塑剤透明溶液と、必要に応じて配合する添加剤とを、上記ポリビニルアセタール樹脂に添加して混練し、成形する方法等が挙げられる。

上記混練の方法としては特に限定されず、例えば、押出機、ブラストグラフ、ニーダー、パンバリーミキサー、カレンダーロール等を用いる方法が挙げられる。なかでも、連続的な生産に適することから、押出機を用いる方法が好適である。

また、上記成形する方法としては特に限定されず、例えば、押し出し法、カレンダー法、プレス法等が挙げられる。なかでも、ヘイズ値を更に低減できることから、2軸同方向による押し出し法が好適である。

【0049】

本発明の合わせガラス用中間膜は、上記無機微粒子が微分散していることにより、極めて高い耐湿性を発揮できる。

本発明の合わせガラス用中間膜を用いてなる合わせガラスもまた、本発明の1つである。

【0050】

本発明の合わせガラスは、少なくとも一対のガラス間に本発明の耐湿合わせガラス用中間膜が挟持されたものである。

上記ガラスとしては特に限定されず、従来公知の透明板ガラス等を用いることができる。また、ガラスの代わりにポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の透明性のブラ

ヘテロンを用いてもよい。

本発明の合わせガラスを製造する方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

【0051】

本発明の合わせガラスは、本発明の耐湿合わせガラス用中間膜を用いてなることから、自動車等の車両のフロントガラス等に好適に用いることができる。

【0052】

また、上記合わせガラスは、合わせガラス用中間膜の含水率が1～2%の状態にて測定したパンメル値が3～7である。

本発明の合わせガラスでは、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンの残存量を低減させる代わりに、上記無機微粒子を合わせガラス用中間膜中に微分散させることにより、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の異常亢進を起こすことなく耐湿性を向上させることが可能となった。

なお、パンメル値とは、合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C}\pm0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部（縦150mm×横150mmの部分）を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度（面積%）により規定した値であり、表1で定義される。

【0053】

【表1】

中間膜の露出度(%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【発明の効果】

【0054】

本発明によれば、吸湿によるヘイズ値の上昇等がなく、耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜を容易に製造することができる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0055】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

(A) 合わせガラス用中間膜用溶液の製造

(実施例1)

液状可塑剤であるトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート38.5重量部に対して、メタノール及びブタノールで表面処理を施された無機微粒子であるシリカ（日本触媒社製、シーホスターKE-P10、平均粒子径38nm）0.5重量部を秤量し、

現行機（ヘッダー・フーナー・ビルシ・エー・リッ）を用いて10分間攪拌することにより、シリカ微粒子を含有した合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液を製造した。

【0057】

（実施例2）

表面処理を施された無機微粒子であるシリカの代わりに表面処理を施されていないシリカ（アドマテックス社製、S O - E 1、平均粒子径87 nm）0.5重量部を用い、更に、分散剤としてポリグリセリンエステル分散剤（坂本薬品工業社製、S Y グリスター C R - E D）を0.06重量部添加した以外は、実施例1と同様にして合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液を製造した。

【0058】

（実施例3）

シリカの代わりに酸化アルミニウム微粒子（アドマテックス社製、A O - 8 0 2、平均粒子径95 nm）を用いた以外は、実施例2と同様にして合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液を製造した。

【0059】

（比較例1）

無機微粒子を含有させない参考溶液として、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート液状可塑剤を調製した。

【0060】

（比較例2）

無機微粒子を含有させない参考溶液として、分散剤としてポリグリセリンエステル分散剤を添加したトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート液状可塑剤を調製した。

【0061】

（比較例3）

ポリグリセリンエステル分散剤を用いなかったこと以外は、実施例2と同様にして溶液を製造した。

【0062】

（比較例4）

シリカの代わりに錫ドープ酸化インジウム（三菱マテリアル社製）を用いた以外は、実施例2と同様にして溶液を製造した。

【0063】

<評価>

実施例1～3、及び、比較例1～4で製造した溶液について以下の測定を行った。結果を表3に示した。

【0064】

（1）粒度分布指標測定

J I S A 1204に準拠した方法に従い、D₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標D₂₅/D₇₅の値を求めた。

【0065】

（2）可視光透過率測定

直記分光光度計（島津製作所社製「UV3100」）を使用して、得られた溶液の300～2500 nmの透過率を測定し、J I S Z 8722及びJ I S R 3106に従って、380～780 nmの可視光透過率を測定した。

【0066】

（3）ヘイズ値測定

直記分光光度計（島津製作所社製「UV3100」）を使用してJ I S K 6714に準拠してヘイズ値を測定した。

【0067】

（4）溶液の色の評価

BEST AVAILABLE COPY

得られた溶液の比色法により確認し、以下の計画により計画した。

○：溶液は透明だった。

×：溶液は白濁していた。

【0068】

(B) 合わせガラス用中間膜及び合わせガラスの製造

(1) ポリビニルブチラール樹脂の合成

純水2890重量部に、平均重合度1700、酸化度9.2モル%のポリビニルアルコール275重量部を加えて加熱溶解した。この反応系を15℃に温度調整し、35重量%の塩酸201重量部とn-ブチルアルデヒド157重量部を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。このポリビニルブチラール樹脂の平均ブチラール化度は68.5モル%であった。

【0069】

(2) 合わせガラス用中間膜及び合わせガラスの製造

実施例1～3、及び、比較例1～4で得られた溶液のそれぞれと、ポリビニルブチラール樹脂とを混合し、ミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機を用いて150℃で30分間プレス成形し、平均膜厚0.76mmの合わせガラス用中間膜を得た。更に、得られた合わせガラス用中間膜をその両端から透明なフロートガラス（縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm）で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.6kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、更に90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1.2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

【0070】

<評価>

得られた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスについて以下の評価を行った。結果を表3に示した。

【0071】

(1) 合わせガラス用中間膜中における無機微粒子の粒径測定

以下の透過型電子顕微鏡（TEM）及び測定条件により、合わせガラス用中間膜中の無機微粒子の分散状態を撮影、観察した。なお、撮影は3μm×4μmの範囲を2万倍で撮影し、写真の焼き付けで3倍に引き伸ばした。

無機微粒子の粒子径は、上記撮影により得られた写真中の微粒子の最も長い径とした。また、上記撮影範囲3μm×4μm中の全微粒子の粒子径を測定し、体積換算平均により平均粒子径を求めた。

観察装置： 透過型電子顕微鏡 日立製作所社製 H-7100FA型

加速電圧： 100kV

切片作製装置： ウルトラミクロトーム ライカ社製 EM-ULTRACUT・S
： FC-S型 凍結切削システム ライカ社製 REICHERT-NISSEI-FC

ナイフ： DIATOME社製 DIATOME ULTRA CRYO DRY

【0072】

(2) 可視光透過率の測定

直記分光光度計（島津製作所社製「UV3100」）を使用して、得られた合わせガラスの300～2500nmの透過率を測定し、JIS Z 8722及びJIS R 3106に従って、380～780nmの可視光透過率を測定した。

【0073】

(3) 耐湿試験1

得られた合わせガラス用中間膜を蒸留水中に全体が完全に漬かるように浸漬し、23℃、

24時間放置した。放置後の合わせガラス用中間膜の白化度をJIS R 0714に準拠した方法により積分式濁度計（東京電色社製）を用いて測定した。

【0074】

（4）耐湿試験2

JIS R 3212（1998）に準拠して、合わせガラスを50℃95％RHの雰囲気にて1ヶ月間放置し、その後、白化している部分の距離（白化距離）を合わせガラスの周辺から測定した。

【0075】

（5）パンメル値測定

合わせガラスを-18℃±0.6℃の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部（縦150mm×横150mmの部分）を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉碎し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を測定し、下記表2によりパンメル値を求め、合わせガラス用中間膜とガラスとの耐貫通性を評価した。

【0076】

【表2】

中間膜の露出度(%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【0077】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
組成	無機微粒子	表面処理されたシリカ (KE-P10)	表面処理を施されていないシリカ (SO-E1)	表面処理を施されていない酸化アルミニウム (AO-802)	—	表面処理を施されていないシリカ (SO-E1)	銅ドープ酸化インジウム
		0.5重量部	0.5重量部	0.5重量部	—	0.5重量部	0.5重量部
		—	ポリグリセリンエステル分散剤	ポリグリセリンエステル分散剤	—	—	ポリグリセリンエステル分散剤
評価	分散性(nm)	—	0.06重量部	0.06重量部	—	—	0.06重量部
		トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート	トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート	トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート	トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート	トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート	トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート
		38.5重量部	38.5重量部	38.5重量部	38.5重量部	38.5重量部	38.5重量部
中間膜用溶液	分散性(nm)	38	87	95	—	814	43
		2.0以下	2.0以下	2.0以下	—	2.0以下	2.0以下
		1.4	1.4	1.4	—	1.4	1.4
	無機微粒子	溶媒	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
			0	0	—	0	0
	屈折率の差	可視光透過率(%)	98	98	98	98	98
			0.1	0.1	0.1	—	0.1
	ヘイズ値	溶液の色	0	0	0	x	0
			38	87	95	87	95
	無機微粒子の平均粒子径(nm)	可視光透過率(%)	87.7	87.6	87.7	88.5	83.7
			13	18	34	27	10
			0	0	0	0	0
中間膜	耐湿試験	白化距離(mm)	4	6	6	8	6
			4	6	6	8	6

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明によれば、吸湿によるヘイズ値の上昇等がなく、耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜を容易に製造することができる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することができる。

【要約】

【課題】 吸湿によるヘイズ値の上昇等がなく、耐湿性及び耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜を容易に製造することができる合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供する。

【解決手段】 シリカ微粒子、酸化アルミニウム微粒子及び酸化ジルコニウム微粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機微粒子と、液状可塑剤とを含有する合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液であって、前記無機微粒子は、分散径が500nm以下かつJIS A 1204に準拠して測定したD₂₅とD₇₅とで表した粒度分布指標D₂₅/D₇₅が2.0以下で分散しており、前記無機微粒子と前記液状可塑剤との屈折率の差が0～0.1であり、可視光透過率が80%以上、かつ、JIS K 6714に準拠して測定したヘイズ値が1.0以下である合わせガラス用中間膜用可塑剤透明溶液。

【選択図】 なし

0 0 0 0 0 2 1 7 4

19900829

新規登録

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
積水化学工業株式会社

BEST AVAILABLE COPY

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/012510

International filing date: 06 July 2005 (06.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-054703
Filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 09 September 2005 (09.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BEST AVAILABLE COPY